

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-151773

(43)Date of publication of application : 23.05.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06

(21)Application number : 2001-347377

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.11.2001

(72)Inventor : MURASE SEIICHIRO
TOMINAGA TAKESHI
KOHAMA TORU

(54) LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting element exhibiting high-brightness red emission.

SOLUTION: The light emitting element has a luminescent material existing between an anode and a cathode and emits light using electric energy. The light emitting element contains a fluorescent material and a phosphorescent material which meet the relation: $T1 \geq S1$ (singlet energy of the fluorescent material: S1 and triplet energy of the phosphorescent material: T1).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-151773

(P2003-151773A)

(43) 公開日 平成15年5月23日 (2003.5.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース*(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-347377(P2001-347377)

(22) 出願日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 村瀬 清一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

(72) 発明者 富永 剛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小濱 亨

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式

会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 DB03

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】高輝度赤色発光を示す発光素子を提供する。

【解決手段】陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、該発光素子が少なくとも、 $T_1 \geq S_1$ (蛍光材料の1重項エネルギー: S_1 、リン光材料の3重項エネルギー: T_1) という関係が成立する蛍光材料とリン光材料とを含むことを特徴とする発光素子。

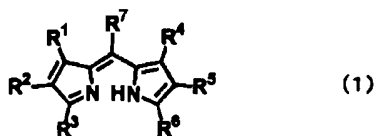
【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、該発光素子が少なくとも、 $T_1 \geq S_1$ （蛍光材料の1重項エネルギー： S_1 、リン光材料の3重項エネルギー： T_1 ）という関係が成立する蛍光材料とリン光材料とを含むことを特徴とする発光素子。

【請求項2】該蛍光材料の発光スペクトル半値幅が60 nm以下である請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】一般式(1)で示されるピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体よりなる蛍光材料を有してなるものである請求項1に記載の発光素子。

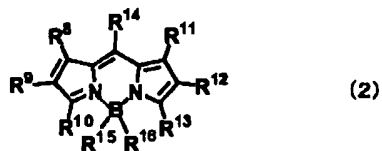
【化1】



(ここで、 $R^1 \sim R^7$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる少なくとも一種である。金属錯体の金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ストロンチウム、セシウム、ホウ素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ガリウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、および白金の中から選ばれる少なくとも一種である。)

【請求項4】一般式(2)で表される金属錯体よりなる蛍光材料を有してなるものである請求項1に記載の発光素子。

【化2】



(ここで、 $R^8 \sim R^{16}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケ

ン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる少なくとも一種である。)

【請求項5】該一般式(2)の R^{15} および R^{16} がフッ素である請求項4に記載の発光素子。

【請求項6】該金属錯体がドーパント材料である請求項4に記載の発光素子。

【請求項7】該蛍光材料と該リン光材料が同一の有機層内に存在するものである請求項1記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】この研究はコダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来(Appl. Phys. Lett. 51(12) 21, p. 913, 1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000 cd/m²の緑色発光が可能であった。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】発光層のホスト材料としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを始めとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジアリールブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体(特開昭63-264692号公報)などの蛍光材料があげられる。

【0005】一方、ゲスト材料としてのドーパント材料には、レーザー染料として有用であることが知られている、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリンを始めとする蛍光性クマリン染料、ジシアノメチレンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリメチン染

料、シアニン染料、オキソベンズアンスラセン染料、キサンテン染料、ローダミン染料、フルオレセイン染料、ビリリウム染料、カルボスチリル染料、ペリレン染料、アクリジン染料、ビス(スチリル)ベンゼン染料、ピレン染料、オキサジン染料、フェニレンオキサイド染料、ペリレン、テトラセン、ペンタセン、キナクリドン化合物、キナゾリン化合物、ピロロビリジン化合物、フロロビリジン化合物、1, 2, 5-チアジアゾロピレン誘導体、ペリノン誘導体(特開平5-279662号公報)、ピロロピロール化合物(特開平5-320663号公報)、スクアリリウム化合物、ビオラントロン化合物、フェナジン誘導体、アクリドン化合物、ジアザフラビン誘導体などの蛍光材料が知られている。

【0006】また、リン光材料としてイリジウム錯体や、白金錯体、ユーロピウム錯体などが知られており、イリジウム錯体を用いて高効率な緑色発光が実現されている(M. A. Baldo, et. al., Appl. Phys. Lett. 75, p. 4, 1999)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来技術に用いられる発光材料(ホスト材料、ドーパント材料)には、発光効率が低く消費電力が高いものや、化合物の耐久性が低く素子寿命の短いものが多かった。また、フルカラーディスプレイに必要な三原色の内、緑色発光においては高性能の発光材料が見出されているが、青色や赤色、特に赤色においては十分な特性の発光材料は得られていない。

【0008】本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、発光効率が高く、耐久性にも優れた発光素子を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、該発光素子が少なくとも、 $T_1 \geq S_1$ (蛍光材料の1重項エネルギー： S_1 、リン光材料の3重項エネルギー： T_1)という関係が成立する蛍光材料とリン光材料とを含むことを特徴とする発光素子である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出すために透明であることが好ましく、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。本発明において陽極として好適に用いられる透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例え

ば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100~300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けない。

【0011】陰極は、電子を本発明の発光素子を構成する有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられるが、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやマグネシウム(真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下)をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0012】なお、陽極と陰極の間に発光物質が存在するとは、電気回路上、そのように構成されていることを意味するものである。従って、必ずしも構造的に陽極と陰極の間に発光物質が存在している形態に限定されるものではなく、例えば、発光物質層が絶縁層を挟んでU字型に形成されて、絶縁層を挟んで両極が発光物質層の一端に配置されているような場合もあり得る。

【0013】発光物質とは、1)正孔輸送層/発光層、2)正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3)発光層/電子輸送層、4)正孔輸送層/発光層/正孔阻止層、5)正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層、6)発光層/正孔阻止層/電子輸送層そして、7)発光層/正

孔阻止層、8)以上の組合せ物質を一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)~7)の多層積層構造の他に発光材料単独または8)のように発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。あるいは、1つの材料において複数の機能(発光機能と電子輸送機能等)を有するものを用いても良い。さらに、本発明における発光物質は自ら発光するもの、その発光を助けるもののいずれにも該当し、発光に関与している化合物、層などを指すものである。

【0014】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独または二種類以上の物質を積層、混合するか正孔輸送性物質と高分子結着剤の混合物により形成され、正孔輸送性物質としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン(別名、4, 4'-ビス(N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル)、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ホルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0015】本発明では、発光材料が少なくとも、 $T_1 \geq S_1$ (蛍光材料の1重項エネルギー: S_1 、リン光材料の3重項エネルギー: T_1)という関係が成立する蛍光材料とリン光材料とを含むことにより、高輝度発光を可能とする。なお、1重項エネルギー S_1 とある通り、添字の1が付されているのは、1重項エネルギーのうちで最もエネルギー順位が低い1重項エネルギーであることを意味するものである。3重項エネルギー T_1 についても同様である。ここで、蛍光とは1重項励起状態からの発光を、リン光とは励起3重項状態からの発光を指すものであり、一般に100ナノ秒以上という、蛍光よりも長い励起寿命を有するものである。そして、蛍光材料とは室温(摂氏25℃)において、蛍光量子収率 ϕ_f とリン光量子収率 ϕ_p の比について $\phi_f/\phi_p \geq 100$ が成立するものであり、リン光材料とは室温において $\phi_p/\phi_f \geq 100$ が成立するものとおおよそ見なして良い。一般に有機化合物上では、正孔と電子の再結合によって1重項励起状態と3重項励起状態が1:3の割合で形成される。このため、蛍光材料のみ用いると再結合の1/4しか利用できないが、リン光材料を用いることにより残りの3/4も利用することができるため、高い発光効率が

可能となる。しかし、リン光は励起3重項から基底状態への禁制遷移であるため、室温において高いリン光量子収率を示すものが少ない。本発明においては、リン光材料のリン光量子収率は、好ましくは0.01(より好ましくは0.05、更に好ましくは0.1)以上である。一方、室温で蛍光量子収率が高い蛍光材料は数多く知られており、青から赤色まで各色の材料が存在する。すなわち、蛍光材料とリン光材料の両方を用いることにより、再結合のエネルギーをリン光材料が効率よく受け取り、そのエネルギーを蛍光材料に受け渡し、蛍光材料が発光するというシステムを用いることにより、より高効率で発光色のバラエティーに富んだ発光素子を実現することが可能となる。特に効率の向上が課題となっている赤色発光においては、有効である。この際、リン光材料から蛍光材料へのエネルギー移動が効率よく行われることが望ましく、蛍光材料の1重項エネルギー S_1 とリン光材料の3重項エネルギー T_1 の間に $T_1 \geq S_1$ が成立する必要がある。両者のエネルギーギャップ($T_1 - S_1$)は、前記のとおり0 eV以上であることが必要であり、好ましくは0.5(より好ましくは0.3、更に好ましくは0.2) eV以下である。また、よりエネルギー移動効率を高めるために、蛍光材料のモル吸光係数 ϵ が20000 Lmol⁻¹cm⁻¹以上であることが望ましい。より好ましくは30000 Lmol⁻¹cm⁻¹以上、更に好ましくは50000 Lmol⁻¹cm⁻¹以上である。さらに、より色純度の高い発光を得るために蛍光材料の発光スペクトル半値幅が60 nm以下であることが望ましい。より好ましくは55 nm以下、更に好ましくは50 nm以下である。本発明においては、主に前記蛍光材料により発光材料は発光するものであり、その照度エネルギー比率は、好適には60%(より好適には70%、更に好適には80%)以上である。又、本発明の発光素子は、家庭用配電の電流レベルで室内照明下でも視認できる程度に発光することが求められるものであり、その発光効率は、好ましくは0.5(より好ましくは0.8、更に好ましくは1.0) cd/A以上である。

【0016】本発明の発光材料では、少なくともリン光材料をドナー材料として、蛍光材料をドープアント材料としての組み合わせを有するものである。ドナー材料とは、正負荷電再結合エネルギー等を受け取り他の材料(ドープアント等)に受け渡す機能を有する材料であり、ドープアント材料とは、他の材料(ドナー材料など)からエネルギーを受け取る材料である。なお、本発明においては、ドナー材料であっても、他からエネルギーを受け取るドープアント的働きも有する場合は、これもドープアントと称する。又、ホスト材料とは、正負荷電再結合エネルギーを受け取る材料であり、本発明においては多くの場合、リン光材料がその役割を担うものである。

【0017】なお、正孔と電子の再結合のエネルギーをリン光材料が直接受け取らず、他のリン光材料および／

または蛍光材料が一旦、ホスト材料として受け取ってから当該リン光材料に中継しても良い。従って本発明の発光素子においては、正負荷電再結合から発光までの間におけるエネルギーの伝達経路としては

(a) リン光ホスト→蛍光ドープアント

以外に、(b) 他の蛍光及び／又はリン光ホスト→リン光ドープアント→蛍光ドープアント等の経路も有効である。特に、あるリン光材料が発光材料のマトリクスとしての特性（製膜性、正負荷電の再結合性能）が不十分な場合は、前記（b）のように、蛍光および／またはリン光ホストと合わせて、リン光材料をドープアントとして用いることが好ましい。前記（b）の場合、蛍光および／またはリン光ホストからリン光ドープアントへのエネルギーの受け渡しは、

(1) 蛍光ホストの1重項(hFs1)→蛍光ホストの3重項(hFt1)→リン光ドープアントの3重項(dPt1)

(2) 蛍光ホストの3重項(hFt1)→リン光ドープアントの3重項(dPt1)

(3) リン光ホストの3重項(hPt1)→リン光ドープアントの3重項(dPt1)

の3つの経路が推察される。このとき、エネルギーの渡し手と受け手のエネルギーの関係(hFs1とhFt1、hFt1とdPt1、hFt1とdPt1、hPt1とdPt1)は T_1 （エネルギーの渡し手）と S_1 （エネルギーの受け手）と同様の前記の通りの大小関係等を満足することが好ましい。

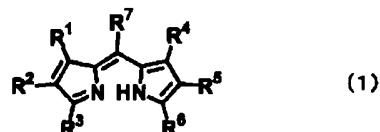
【0018】ホスト材料およびドープアント材料はそれぞれ1種類でもよいし、複数の化合物を混合して用いてもよい。また、ドープアント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドープアント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。

【0019】発光材料に添加する蛍光性ドープアント材料としては、特にこれに限定されるものではないが、具体的にはアントラセン、ペリレンなどの縮合多環芳香族炭化水素、ビス（ジイソプロピルフェニル）ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのナフタリイミド誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノステリル）-4H-ピランやその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、オキサジン化合物、クマリン誘導体、チオキサントテン誘導体、シアニン誘導体、フルオレセイン誘導体、アクリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピロール誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、スクアリウム誘導体、ビオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体、ジアザフラビン誘導体、ピロメテン誘導体およびその金属錯体、フ

ェノキサジン誘導体、フェノキサゾン誘導体、チアジアゾロピレン誘導体などがあげられる。これらの中でも、上記特性を満たす材料として下記一般式（1）で表されるピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体があげられる。

【0020】

【化3】



【0021】ここで、 $R^1 \sim R^7$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる少なくとも一種である。金属錯体の金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ストロンチウム、セシウム、ホウ素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ガリウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、および、白金の中から選ばれる少なくとも一種である。

【0022】これらの置換基の内、アルキル基とは例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルキル基とは例えばシクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アラルキル基とは例えばベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素はいずれも無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルケニル基とは例えばビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルケニル基とは例えばシクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキニル基とは例えばアセチレニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルコキシ基とは例えばメトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示し、脂肪族炭

化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキルチオ基とはアルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリールエーテル基とは例えばフェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アリールチオエーテル基とはアリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリール基とは例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、複素環基とは例えばフラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、ビリジル基、キノリニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を有する環状構造基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキンとは例えばトリフルオロメチル基などの、前述のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の一部あるいは全部が、前述のハロゲンで置換されたものを示し、残りの部分は無置換でも置換されていてもかまわない。アルデヒド基、カルボニル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換されたものも含み、さらに脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていてもかまわない。シリル基とは例えばトリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。シロキサニル基とは例えばトリメチルシロキサニル基などのエーテル結合を介したケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環とは、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 の部位で共役または非共役の縮合環を形成するものである。そしてこれら縮合環は環内構造に窒素、酸素、硫黄原子を含んでいてもよいし、さらに別の環と縮合してもよい。

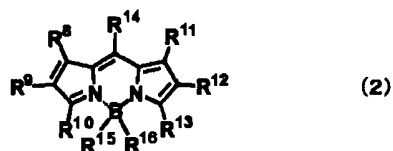
【0023】また、金属に配位する時には、ピロメテン化合物単独でも混合配位子でも特に限定はされない。混

合配位子の場合の第2の配位子としては、アルコキシ、フェノキシ、ハロゲン、アルキル、アリールその他縮合環炭化水素、複素環化合物、または酸素原子を介して結合された芳香環または複素環化合物などを導入することが可能である。

【0024】さらに優れた色純度・輝度特性を得るために、ピロメテン化合物としては下記一般式(2)で表される金属錯体が望ましい。

【0025】

【化4】

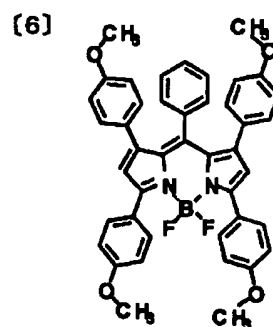
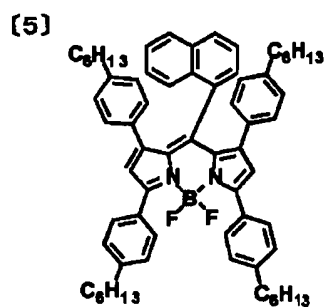
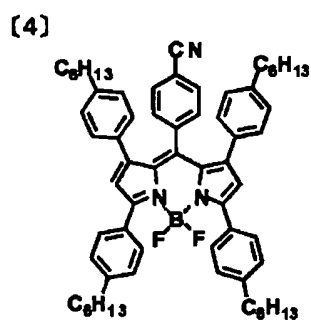
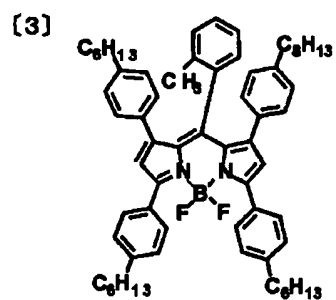
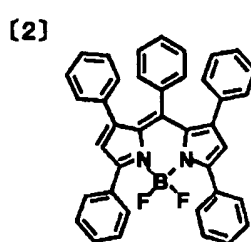
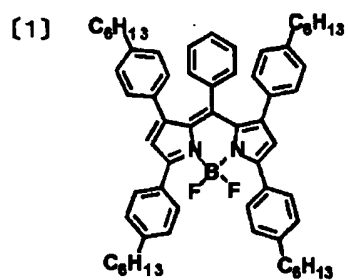


【0026】ここで、 $R^8 \sim R^{16}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる少なくとも一種である。これらの置換基については上記一般式(1)の説明と同様である。

【0027】さらに材料の入手しやすさや、合成の容易さを考えると上記一般式(2)の R^{15} および R^{16} はフッ素であることが望ましい。また、ピロメテン化合物はホスト材料として用いてもよいが、蛍光量子収率が高いことや、発光スペクトルの半値幅が小さいことから、ドープ材料として好適に用いられる。上記のピロメテン化合物の構造として、具体的に以下の化学式〔1〕～〔23〕に示されたようなものが挙げられる。

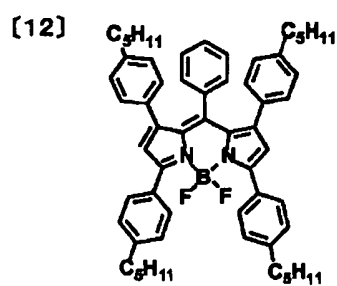
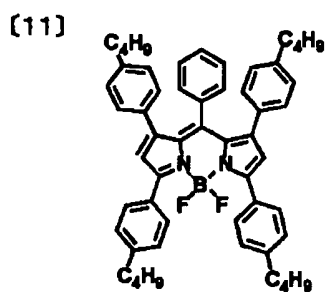
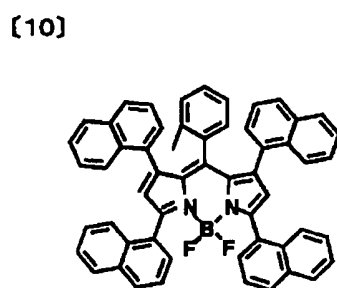
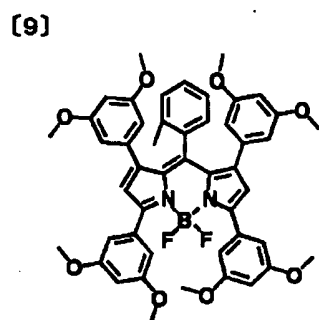
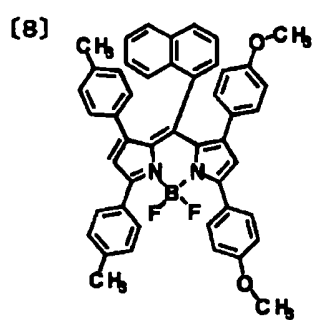
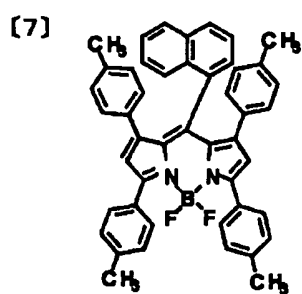
【0028】

【化5】



【0029】

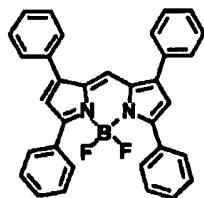
【化6】



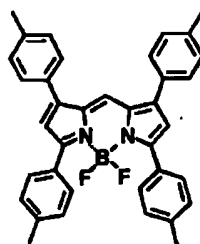
【0030】

【化7】

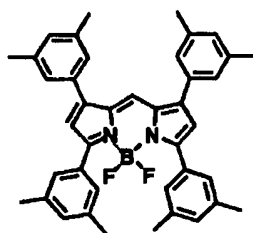
[13]



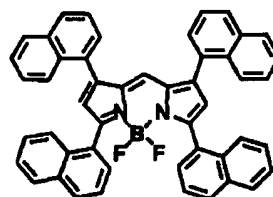
[14]



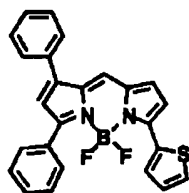
[15]



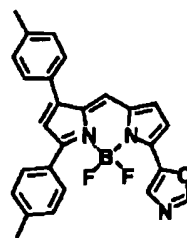
[16]



[17]



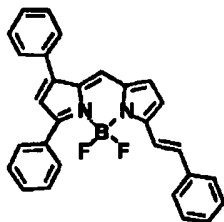
[18]



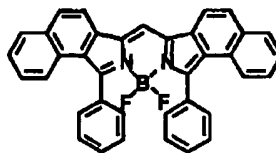
【0031】

【化8】

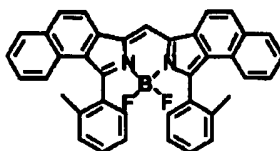
[19]



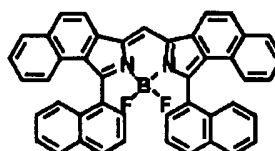
[20]



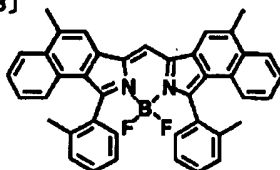
[21]



[22]



[23]



【0032】主に発光する材料である蛍光材料（蛍光ドーパント）のドーピング量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト物質に対して10重量%以下で用いることが好ましく、更により好ましくは5重量%以下、更に好ましくは2重量%以下である。なお、前記蛍光材料のドーピング量の下限值については、十分な輝度さえ得られれば良いものであるが、材料の発光特性により大きく変わるので一概には限定することは困難である。

【0033】リン光材料についても同様ではあるが、発光材料のマトリクスとして用いられる場合にはおおよそ、ドーピング材料の残余ということになり、他のホスト材料にドーピングされるドーピング材料として用いられる場合には、好ましくは1~30（より好ましくは2~20、更に好ましくは3~10）重量%である。蛍光材料がホストに用いられている場合の好適な構成比率はリン光材料がマトリクスとして用いられて場合に準ずる。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。また、ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。さらに、ドーパント材料をホスト材料にサンド

イッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。

【0034】なお、リン光材料や蛍光材料が結合された化合物を適宜用いることも可能である。その場合の好適な構成比率は、重量比率よりも、リン光機能部位乃至は蛍光機能部位の発光材料体積当たりのモル量にて定量されることが妥当である。なお、このような場合を除いては、本発明における $T_1 \geq S_1$ （蛍光材料の1重項エネルギー： S_1 、リン光材料の3重項エネルギー： T_1 ）という関係が成立する蛍光材料とリン光材料は異なる分子である。言い換えれば、前記リン光材料のリン光を発揮する活性中心原子団と前記蛍光材料の蛍光を発揮する活性中心原子団（前記両活性中心原子団は、活性中心に影響する周辺基も含めて考慮されるべきである）は、原則として異なるものである。又、発光層に、蛍光材料やリン光材料以外に、正孔輸送層、正孔阻止層、又は電子輸送層の構成材料などが含まれていても良い。

【0035】蛍光ホスト材料としては特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、ピリミジン、チオフェン、チオキサントテンなどの複素環誘導体、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを始めとする

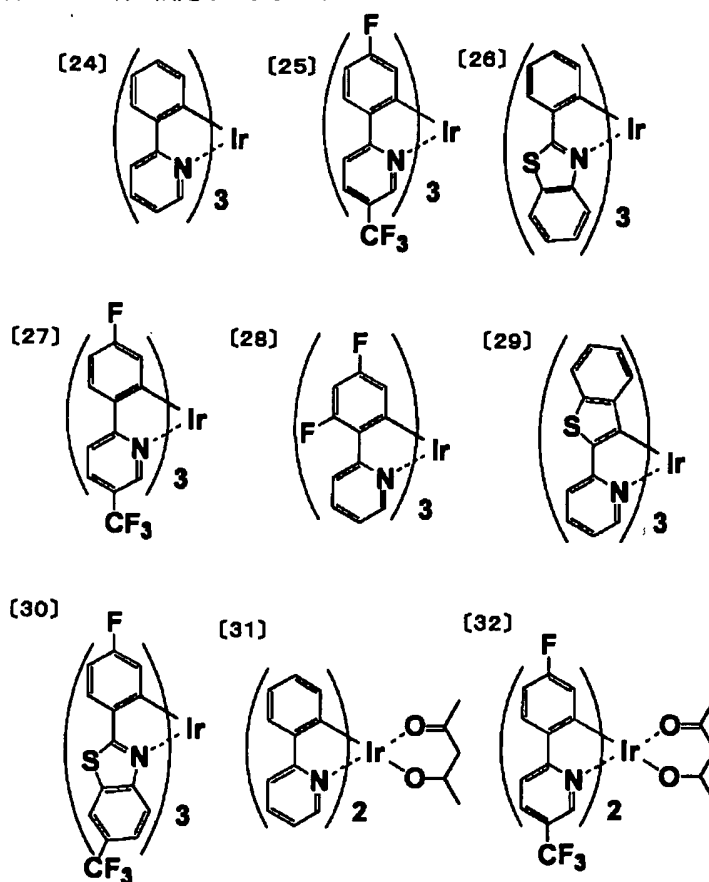
金属キレート化オキシノイド化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、アルダジン誘導体、フタルイミド誘導体、ナフタルイミド誘導体。ペリノン誘導体、イミダゾール誘導体やオキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などのアゾール誘導体およびその金属錯体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ピロロピロール誘導体、トリフェニルアミン誘導体やカルバゾール誘導体などのアミン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。

【0036】リン光材料としては特に限定されるもので

はないが、有機金属錯体が好適に用いられる。中心金属は特に限定されるものではないがオスニウム、ルテニウム、パラジウム、白金、イリジウム、金などの重金属が好適に用いられ、これらはホスト材料として用いてもよいし、ドーパント材料として用いてもよい。また、これらは単独で用いてもよいし、複数の誘導体を混合して用いてもよい。蛍光材料へのエネルギー移動を考慮すると、リン光材料のリン光寿命は $10\mu\text{s}$ 以下であることが望ましい。さらにリン光材料と蛍光材料が同一層内に存在するとエネルギー移動効率が高くなるため望ましい。具体的なリン光材料としては、特にこれに限定されるものではないが以下の化学式〔24〕～〔51〕に示されたものが挙げられる。

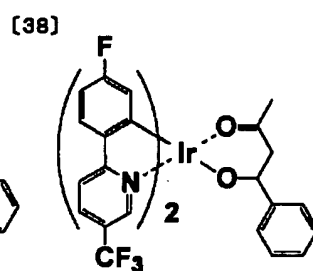
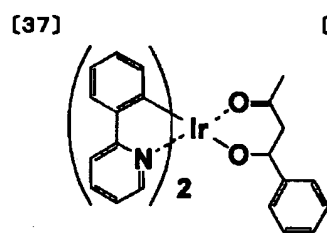
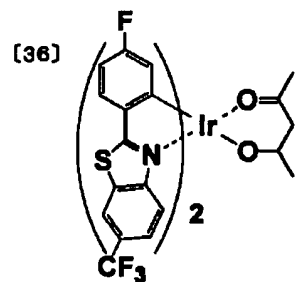
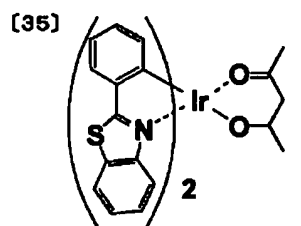
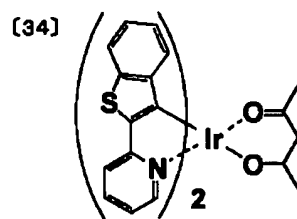
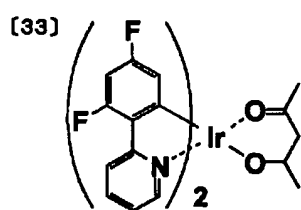
【0037】

〔化9〕



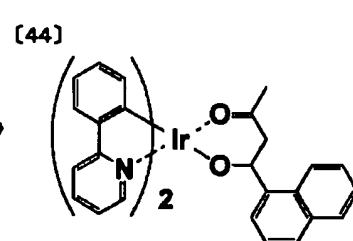
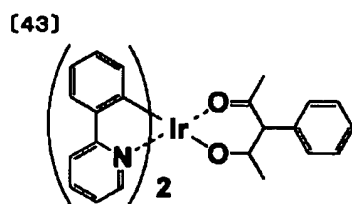
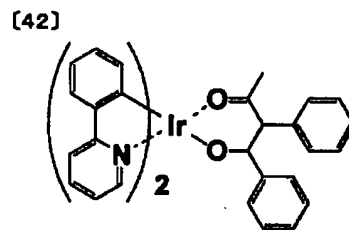
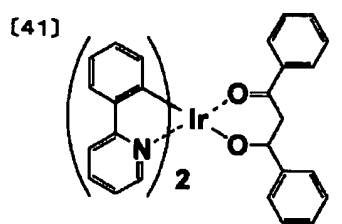
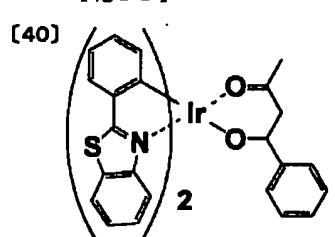
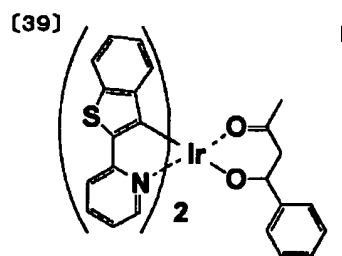
【0038】

〔化10〕



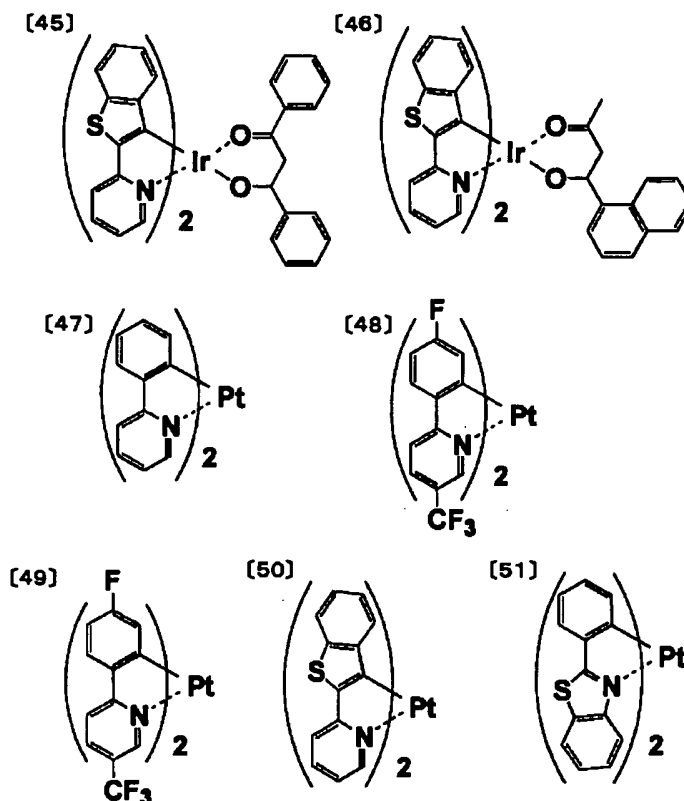
【0039】

【化11】



【0040】

【化12】



【0041】電子輸送性材料とは、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、8-ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、ビビリジン誘導体、シロール誘導体、芳香族リンオキサイド化合物、芳香族ボラン化合物などがあるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0042】正孔阻止層とは、電界を与えられた電極間において陽極からの正孔が陰極からの電子と再結合することなく移動するのを防止するための層であり、各層を構成する材料の種類によっては、この層を挿入することにより正孔と電子の再結合確率が増加し、発光効率の向上が望める場合がある。したがって、正孔阻止性材料としては正孔輸送性材料よりも最高占有分子軌道レベルがエネルギー的に低く、隣接する層を構成する材料とエキ

サイプレックスを生成しにくいことが望まれる。具体的にはフェナントロリン誘導体、トリアゾール誘導体、ビビリジン誘導体、シロール誘導体、芳香族ボラン化合物などが挙げられるが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極からの正孔の移動を効率よく阻止できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0043】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔阻止層は単独または二種類以上の材料を積層、混合するか、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0044】発光を司る物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光を司る物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1～1000nmの間から

選ばれる。

【0045】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0046】本発明の発光素子は、これに限定されるものではないが、例えばマトリクス方式やセグメント方式を用いてディスプレイを形成することができる。上記マトリクス方式とは、表示のための画素が格子状に配置された方式をいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が $300\mu\text{m}$ 以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺が mm オーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクス方式の駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリックスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリックス方式の方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けが必要である。

【0047】上記セグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させる方式のことである。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス方式表示とセグメント方式表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0048】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0049】実施例1

ITO透明導電膜を 150nm 堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、 $15\Omega/\square$ 、電子ビーム蒸着品）を $30\times 40\text{mm}$ に切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、“セミコクリン56”で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5\times 10^{-5}\text{Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として4,4'-ビス（N-（m-トリル）-N-フェニルアミノ）ビフェニルをITO透明導電膜

上に 50nm 蒸着した。次に蛍光ホスト材料として4,4'-ビス（カルバゾール-9-イル）ビフェニル、リン光ドーバント材料として化学式〔35〕の化合物、蛍光ドーバント材料として化学式〔1〕の化合物を用いて、ホストに対するドーバント濃度がそれぞれ $10\text{wt}\%$ および $1\text{wt}\%$ になるように 20nm の厚さに共蒸着した。次に正孔阻止材料として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニルフェナントロリンを 10nm 、続いて電子輸送材料としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを 20nm の厚さに蒸着した。次にリチウムを 0.5nm 、銀を 150nm 蒸着して陰極とし、 $5\times 5\text{mm}$ 角の素子を作製した。ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。化学式〔1〕の化合物の S_1 および化学式〔35〕の化合物の T_1 は、それぞれ 2.0eV および 2.2eV であり、 $T_1\geq S_1$ が成立している。この発光素子は $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を流したとき、発光スペクトル半値幅が 42nm の赤色発光を示した。

【0050】実施例2

蛍光ドーバント材料に化学式〔5〕の化合物を用いた以外は実施例1と全く同様にして作製した。化学式〔5〕の化合物の S_1 は、 2.0eV であり、 $T_1\geq S_1$ が成立している。この発光素子は $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を流したとき、発光スペクトル半値幅が 42nm の赤色発光を示した。

【0051】実施例3

蛍光ドーバント材料に化学式〔7〕の化合物を用いた以外は実施例1と全く同様にして作製した。化学式〔7〕の化合物の S_1 は、 2.0eV であり、 $T_1\geq S_1$ が成立している。この発光素子は $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を流したとき、発光スペクトル半値幅が 42nm の赤色発光を示した。

【0052】実施例4

正孔輸送材料までを実施例1と同様に蒸着した後、リン光ホスト材料として化合物〔35〕、蛍光ドーバント材料として化学式〔1〕の化合物を用いてドーバント濃度が $1\text{wt}\%$ となるように 20nm の厚さに共蒸着した。次に正孔素子材料として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニルフェナントロリンを 10nm 、続いて電子輸送層としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを 20nm の厚さに蒸着した。次にリチウムを 0.5nm 、銀を 150nm 蒸着して陰極とし、 $5\times 5\text{mm}$ 角の素子を作製した。蛍光ドーバント材料の S_1 およびリン光ホスト材料の T_1 は、それぞれ 2.0eV および 2.2eV であり、 $T_1\geq S_1$ が成立している。この発光素子は $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を流したとき、発光スペクトル半値幅が 42nm の赤色発光を示した。

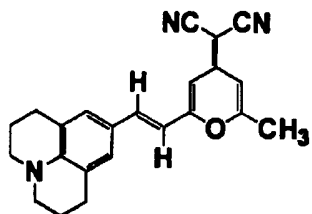
【0053】実施例5

蛍光ドーバント材料に下記の化学式（EM1）に示す化合物を用いた以外は実施例1と全く同様にして作製し

た。(EM1)の S_1 は、1.9 eVであり、 $T_1 \geq S_1$ が成立している。この発光素子は1 mA/cm²の電流を流したとき、発光スペクトル半値幅が80 nmの赤橙色発光を示した。

【0054】

【化13】



(EM1)

【0055】比較例1

リン光ドーパント材料を用いなかった以外は実施例1と全く同様にして作製した。この発光素子からは、青白色発光が得られたのみであった。

【0056】比較例2

蛍光ドーパント材料を用いなかった以外は実施例1と全く同様にして作製した。蛍光ホスト材料の S_1 およびリン光ドーパント材料の T_1 は、それぞれ3.1 eVおよび2.2 eVであり、 $T_1 \leq S_1$ であった。この発光素子からは、黄色発光が得られたのみであった。

【0057】

【発明の効果】以上のように、蛍光材料とリン光材料を用い、蛍光材料の1重項エネルギー S_1 とリン光材料の3重項エネルギー T_1 の間に $T_1 \geq S_1$ が成立することにより高輝度な赤色発光素子を得ることができた。